

539345

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
8. Juli 2004 (08.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/056905 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 65/336,  
C09D 171/02, C08L 101/10, C09D 201/10, C09J 171/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/014570

(22) Internationales Anmeldedatum:  
18. Dezember 2003 (18.12.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
02028481.6 19. Dezember 2002 (19.12.2002) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): SIKA TECHNOLOGY AG [CH/CH]; Zugerstrasse  
50, CH-6340 Baar (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BURCKHARDT,  
Urs [CH/CH]; Allenmoosstrasse 66, CH-8057 Zürich  
(CH). BÜTIKOFER, Pierre-André [CH/CH]; Rosen-  
bergstrasse 7, CH-8304 Wallisellen (CH).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,

CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,  
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,  
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,  
TG).

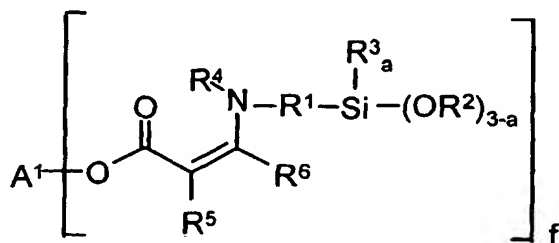
Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYMER COMPRISING 3-(N-SILYLALKYL)-AMINO-PROPENOATE GROUPS AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: 3-(N-SILYLALKYL)-AMINO-PROPENAT-GRUPPEN ENTHALTENDES POLYMER UND DESSEN  
VERWENDUNG



(I)

(57) Abstract: The invention relates to a moisture-hard-  
ening single-component composition which comprises at  
least one polymer that contains 3-(N-silylalkyl)-amino-  
propenoate groups and is described by formula (I). The  
inventive composition is useful as an adhesive, sealant,  
coating, or lining. Said polymer of formula (I) is char-  
acterized by a low viscosity, has a long shelf life in a mois-  
ture-free environment, and hardens when entering in con-  
tact with moisture so as to form a cross-linked polymer  
having elastic properties.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine feuchtigkeitshärtende einkomponentige Zusammensetzung, ent-  
haltend mindestens ein Polymer mit 3-(N-Silylalkyl)-amino-propenoat-Gruppen, beschrieben durch die Formel (I). Die Zusam-  
setzung findet gute Verwendung als Klebstoff, Dichtstoff, Beschichtung oder Belag. Das Polymer der Formel (I) zeichnet sich durch  
eine niedrige Viskosität aus, ist unter Ausschluss von Feuchtigkeit lagerstabil und härtet bei Kontakt mit Feuchtigkeit zu einem ver-  
netzten Polymer mit elastischen Eigenschaften aus.

WO 2004/056905 A1

5

## **3-(N-SILYLALKYL)-AMINO-PROPENOAT-GRUPPEN ENTHALTENDES POLYMER UND DESSEN VERWENDUNG**

### **Technisches Gebiet**

10 Die Erfindung betrifft das Gebiet der einkomponentigen feuchtigkeitshärtenden Zusammensetzungen, die insbesondere als Klebstoffe, Dichtstoffe, Beschichtungen oder Beläge verwendet werden. Diese Zusammensetzungen enthalten mindestens ein 3-(N-Silylalkyl)-amino-propenoat-Gruppen enthaltendes Polymer, sind unter Ausschluss von  
15 Feuchtigkeit lagerstabil und härten bei Kontakt mit Feuchtigkeit zu einem vernetzten Material mit elastischen Eigenschaften aus.

### **Stand der Technik**

Einkomponentige, feuchtigkeitshärtende Zusammensetzungen mit  
20 elastischen Eigenschaften sind bekannt. Sie werden beispielsweise zum Abdichten von Fugen oder zum Verkleben von Bauteilen verwendet. Einkomponentige Systeme weisen gegenüber zweikomponentigen den Vorteil auf, dass vor der Applikation kein Mischprozess notwendig ist, wodurch einerseits der Arbeitsaufwand geringer ist und andererseits Fehlerquellen wie  
25 beispielsweise eine falsche Dosierung der Komponenten oder eine inhomogene Vermischung entfallen. Herkömmliche einkomponentige Klebstoffe, Dichtstoffe und Beschichtungen mit elastischen Eigenschaften enthalten üblicherweise isocyanatgruppenhaltige Polyurethanpolymere, hergestellt aus Polyolen und Polyisocyanaten, welche bei der Applikation durch  
30 die Reaktion mit Wasser aushärten. Aufgrund der Toxizität der Isocyanate verlangt der Markt jedoch vermehrt nach toxikologisch unbedenklicheren, isocyanatfreien Alternativen.

Als Alternative zu den genannten isocyanathaltigen Systemen bieten sich Polymere an, welche Silangruppen enthalten. Unter dem Begriff „Silane“ beziehungsweise „Silangruppen“ werden hier und im gesamten Dokument Organoalkoxysilane verstanden, also spezielle Silicium-organische Verbindungen, in denen mindestens eine, üblicherweise zwei oder drei Alkoxygruppen an das Silicium-Atom gebunden sind. Diese Silane haben die Eigenschaft, bei Kontakt mit Feuchtigkeit zu hydrolysieren. Dabei bilden sich Organosilanole (Silicium-organische Verbindungen enthaltend eine oder mehrere Silanolgruppen, Si-OH-Gruppen) und, durch nachfolgende Kondensationsreaktionen, Organosiloxane (Silicium-organische Verbindungen enthaltend eine oder mehrere Siloxangruppen, Si-O-Si-Gruppen). Mit Silangruppen-haltigen Polymeren lassen sich isocyanatfreie einkomponentige Zusammensetzungen erhalten, welche durch Kontakt mit Feuchtigkeit aushärten und beispielsweise als Klebstoff, Dichtstoff, Beschichtung oder Belag verwendet werden können.

Eine Möglichkeit, Silangruppen-haltige Polymere herzustellen, besteht darin, die Isocyanatgruppen eines Polyurethanpolymers mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Organosilanen wie beispielsweise Aminoalkylsilanen umzusetzen, beschrieben beispielsweise in US 3,632,557. Solche Systeme weisen jedoch einige Nachteile auf. Einerseits werden im Herstellungsprozess weiterhin Isocyanate verwendet, indem zunächst isocyanathaltige Polymere aufgebaut werden; dies ist vom toxikologischen Standpunkt aus unbefriedigend. Andererseits weisen auf diesem Weg hergestellte Silangruppen-haltige Polymere eine relativ hohe Viskosität auf, was deren Handhabung und die Herstellung von Zusammensetzungen mit guten Applikationseigenschaften erschwert.

Eine andere Möglichkeit, Silangruppen-haltige Polymere herzustellen, wird beispielsweise beschrieben in US 4,345,053 und US 5,990,257. Dabei werden Polymere, die aktive Wasserstoffatome enthalten, beispielsweise in Form von OH-Gruppen, umgesetzt mit Isocyanatoalkylsilanen. Auf diese Weise werden Silangruppen-haltige Polymere mit niedriger Viskosität erhalten. Die

benötigten Isocyanatoalkylsilane sind jedoch schwierig herzustellen und deshalb teuer. Ausserdem sind sie toxikologisch nicht unbedenklich.

Eine weitere Möglichkeit, Silangruppen-haltige Polymere herzustellen, welche ganz ohne die Verwendung von Isocyanaten auskommt, ist die Technologie der im Markt als MS-Polymere bekannten Silan-terminierten Polyether, beschrieben beispielsweise in US 3,971,751. Dabei werden Polymere mit endständigen Doppelbindungen, üblicherweise allylterminierte Polyoxyalkylenpolymere, in einer Hydrosilylierungsreaktion mit Alkoxysilanen umgesetzt, wobei Silangruppen-haltige Polymere besonders niedriger Viskosität entstehen, welche sich ebenfalls für die Verwendung in einkomponentigen feuchtigkeitshärtenden Zusammensetzungen eignen. Die MS-Polymere weisen jedoch aufgrund ihrer Herstellung Nachteile auf. Einerseits ist die Hydrosilylierungsreaktion nur mit einer speziellen Ausrüstung grosstechnisch durchführbar; andererseits sind die darin üblicherweise verwendeten Platin-Katalysatoren teuer. Der Umsatz der Hydrosilylierungsreaktion ist oft unvollständig, d.h. ein Teil der Allylgruppen reagiert nicht und verbleibt im Polymer, wodurch dessen Gehalt an Silangruppen oft deutlich niedriger liegt als gewünscht, was zu Einbussen in den Eigenschaften des ausgehärteten Polymers führen kann. Des weiteren dürfen die für die Hydrosilylierungsreaktion verwendeten allylterminierten Polymere keine Verunreinigungen enthalten, die den Hydrosilylierungskatalysator stören würden. Ausserdem wird zur Herstellung der allylterminierten Polymere üblicherweise das sehr giftige Allylchlorid eingesetzt.

Es besteht mithin Bedarf nach einem Silangruppen-haltigen Polymer, welches mit einfachen Mitteln und ohne die Verwendung toxikologisch bedenklicher Stoffe herstellbar ist, unter Ausschluss von Feuchtigkeit lagerstabil ist, eine tiefe Viskosität aufweist und bei Kontakt mit Feuchtigkeit zu einem vernetzten Polymer mit elastischen Eigenschaften aushärtet.

Die Verwendung von 3-Oxopropanoat-Gruppen zur Funktionalisierung von Polymeren ist in der Literatur vielfach beschrieben. Meistens werden solche 3-Oxopropanoat-Gruppen enthaltenden Polymere mit Polyaminen zu aminofunktionellen Polymeren umgesetzt.

5 Die Umsetzung von Polymeren enthaltend 3-Oxopropanoat-Gruppen mit Aminoalkylsilanen ist ebenfalls bekannt, allerdings als zweikomponentiges System, in dem die Aminoalkylsilane getrennt von den 3-Oxopropanoat-Gruppen enthaltenden Polymeren gelagert werden und erst bei der Applikation des Systems mit diesen in Kontakt treten. US 5,242,978 beschreibt ein solches  
10 zweikomponentiges System.

Ebenfalls bekannt ist die Umsetzung von Polymeren enthaltend 3-Oxopropanoat-Gruppen mit Aminoalkylsilanen in wässriger Phase. US 5,426,142 beschreibt in Wasser dispergierte, angeblich selbstvernetzende Polymere, hergestellt aus Acetoacetatgruppen-haltigen Polymeren, welche in wässriger  
15 Phase teilweise oder vollständig mit Aminoalkylsilanen versetzt werden. Die Acetoacetatgruppen-haltigen Polymere werden bevorzugt hergestellt, indem eine Monomermischung polymerisiert wird, welche sowohl Vinyl-funktionelle Monomere als auch solche mit einer Vinyl- und einer Acetoacetat-Funktion enthält. Bei der Zugabe des Aminoalkylsilans zum dispergierten Polymer mit  
20 freien Acetoacetatgruppen ist bevorzugt ein spezielles Netzmittel vorhanden. Solche auf wässrigen Dispersionen beruhenden Systeme weisen allerdings gegenüber den im Rahmen dieser Erfindung gesuchten nichtwässrigen, feuchtigkeitshärtenden Systemen gewichtige Nachteile auf. Wässrige Dispersionsysteme unterliegen bekannterweise einem beträchtlichen Schwund,  
25 haben üblicherweise deutlich schlechtere Haftungseigenschaften und eine höhere Empfindlichkeit gegenüber Wasserkontakt im ausgehärteten Zustand als nichtwässrige, feuchtigkeitshärtende Systeme.

US 6,121,404 beschreibt die Herstellung von  $\beta$ -diketofunktionellen Organosilanen und -siloxanen. Dazu werden Silane oder Polysiloxane  
30 enthaltend Hydroxyalkyl- oder Aminoalkyl-Gruppen mit einem geeigneten Acetoacetylierungsreagens wie beispielsweise Diketen umgesetzt. Die erhaltenen Produkte können als Basis für aushärtbare Zusammensetzungen

verwendet oder als Additive für andere Polymere eingesetzt werden. Ebenfalls erwähnt wird eine Methode, ein  $\beta$ -diketoalkyl-funktionelles Polysiloxan mit einem aminoalkyl-funktionellen Polysiloxan umzusetzen, um ein ausgehärtetes Produkt zu erhalten. Ein Silangruppen-haltiges Polymer, das für die Anwendung in einkomponentigen feuchtigkeitshärtenden Zusammensetzungen geeignet wäre, wird in dieser Patentschrift nicht beschrieben.

Eine feuchtigkeitshärtende einkomponentige Zusammensetzung enthaltend ein lagerstabiles Silangruppen-haltiges Polymer, in welchem die Silangruppen in Form von 3-(N-Silylalkyl)-amino-propenoat-Gruppen an die Polymerkette gebunden sind, ist bisher nicht beschrieben.

### **Darstellung der Erfindung**

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine feuchtigkeitshärtende einkomponentige Zusammensetzung basierend auf einem Silangruppen-haltigen Polymer zur Verfügung zu stellen, welches mit einfachen Mitteln und ohne die Verwendung von toxikologisch bedenklichen Stoffen herstellbar ist, und welches unter Ausschluss von Feuchtigkeit lagerstabil ist, eine tiefe Viskosität besitzt, bei Kontakt mit Feuchtigkeit zu einem vernetzten Material mit elastischen Eigenschaften aushärtet und nicht wasserbasierend ist.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass die gestellte Aufgabe durch eine Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, enthaltend mindestens ein Polymer mit 3-(N-Silylalkyl)-amino-propenoat-Gruppen, gelöst werden kann. Das beschriebene Polymer verfügt über eine niedrige Viskosität, ist unter Ausschluss von Feuchtigkeit lagerstabil und härtet bei Kontakt mit Feuchtigkeit zu einem vernetzten Polymer mit elastischen Eigenschaften aus.

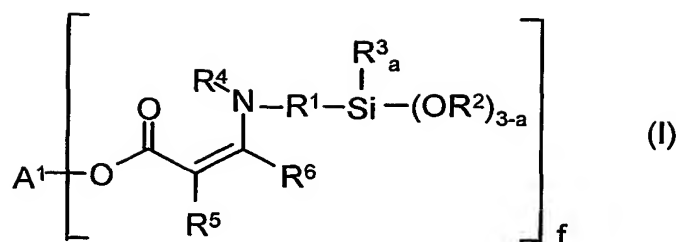
Es gibt verschiedene Möglichkeiten, das beschriebene Polymer herzustellen. Eine bevorzugte Herstellungsmethode, durch welche ein Polymer enthaltend 3-(N-Silylalkyl)-amino-propenoat-Gruppen mittels kostengünstigen Rohstoffen und ohne aufwändige Syntheseschritte zugänglich ist, geht von einem Polymer enthaltend 3-Oxopropanoat-Gruppen aus, welches mit Aminoalkylsilanen umgesetzt wird. Für den Fachmann nicht naheliegend ist die

Tatsache, dass ein auf diesem Weg hergestelltes Silangruppen-haltiges Polymer eine niedrige Viskosität aufweist und unter Ausschluss von Feuchtigkeit lagerstabil ist. Bei der Umsetzung eines Polymers enthaltend 3-Oxopropanoat-Gruppen mit Aminoalkylsilanen entsteht nämlich pro Mol umgesetzter 3-Oxopropanoat-Gruppen ein Mol Wasser, was insofern problematisch ist, als die anwesenden Silangruppen dadurch unerwünschterweise hydrolysiert werden könnten, was über die oben beschriebenen Folgereaktionen (Kondensation) zur vorzeitigen Vernetzung des Polymers und damit zu einem starken Viskositätsanstieg und dem Verlust der Lagerstabilität führen müsste. Im Rahmen dieser Erfindung hat es sich jedoch überraschenderweise gezeigt, dass die Umsetzung durchgeführt werden kann, ohne dass eine vorzeitige Hydrolyse und Kondensation der Silangruppen eintritt. Dies kann erreicht werden, indem das bei der Umsetzung entstehende Wasser in geeigneter Weise aus der Reaktionsmischung entfernt wird. Dadurch wird ein Silangruppen-haltiges Polymer erhalten, das unter Ausschluss von Feuchtigkeit lagerstabil ist.

Das beschriebene Polymer lässt sich somit ohne Verwendung von Isocyanaten und aus wenig toxischen und kostengünstigen Rohstoffen herstellen. Es ist geeignet als Basis für einkomponentige feuchtigkeitshärtende Zusammensetzungen mit guter Lagerstabilität, guten Applikationseigenschaften, schneller Aushärtung und elastischen Eigenschaften im ausgehärteten Zustand.

### **Weg zur Ausführung der Erfindung**

Die vorliegende Erfindung betrifft eine feuchtigkeitshärtende einkomponentige Zusammensetzung, enthaltend mindestens ein Polymer mit 3-(N-Silylalkyl)-amino-propenoat-Gruppen, beschrieben durch die Formel (I),



wobei A<sup>1</sup> formal für den Rest eines, gegebenenfalls kettenverlängerten, polymeren Alkohols nach Entfernung von f OH-Gruppen steht;

f für die durchschnittliche Funktionalität bezogen auf die 3-(N-Silyl-alkyl)-amino-propenoat-Gruppen steht und f im Bereich zwischen 1 und 3, vorzugsweise im Bereich zwischen 1.2 und 2.5, liegt;

R<sup>1</sup> für eine lineare oder verzweigte, gegebenenfalls cyclische, Alkylengruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, gegebenenfalls mit aromatischen Anteilen, und gegebenenfalls mit einem oder mehreren Heteroatomen, insbesondere Stickstoffatomen, steht;

R<sup>2</sup> für eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen, bevorzugt für eine Methylgruppe oder für eine Ethylgruppe oder für eine Isopropylgruppe, insbesondere für eine Methylgruppe oder für eine Ethylgruppe, steht;

R<sup>3</sup> für eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, bevorzugt für eine Methyl- oder für eine Ethylgruppe, insbesondere eine Methylgruppe steht;

a für 0, 1 oder 2 steht;

R<sup>4</sup> für ein Wasserstoffatom oder für eine, gegebenenfalls substituierte, Alkyl-, Aryl- oder Arylalkylgruppe steht;

R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder für eine, gegebenenfalls substituierte, Alkyl-, Aryl- oder Arylalkylgruppe stehen, oder R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> zusammen für eine, gegebenenfalls substituierte, Alkylengruppe stehen und dadurch eine cyclische Verbindung bilden.



Bevorzugterweise steht  $R^1$  für eine Methylen-, Propylen-, Methylpropylen-, Butylen- oder Dimethylbutylengruppe, insbesondere für eine Propylengruppe.

5

Weiterhin bevorzugt steht  $R^4$  für ein Wasserstoffatom.

Weiterhin bevorzugt stehen  $R^5$  für ein Wasserstoffatom und  $R^6$  für eine Methylgruppe.

10

Mit dem Begriff „Polymer“ wird im gesamten Dokument einerseits ein Kollektiv von chemisch einheitlichen, sich aber in Bezug auf Polymerisationsgrad, Molmasse und Kettenlänge unterscheidenden Makromolekülen bezeichnet, das durch eine Polyreaktion (Polymerisation, Polyaddition, Polykondensation) hergestellt wurde. Andererseits umfasst der Begriff „Polymer“ in diesem Dokument auch Derivate eines solchen Kollektivs von Makromolekülen aus Polyreaktionen, Verbindungen also, die durch Umsetzungen, wie beispielsweise Additionen oder Substitutionen, von funktionellen Gruppen an vorgegebenen Makromolekülen erhalten wurden und die chemisch einheitlich oder chemisch uneinheitlich sein können.

15

Unter einem „polymeren Alkohol“ wird ein Polymer gemäss obiger Beschreibung verstanden, welches eine oder mehrere Hydroxylgruppen pro Molekül aufweist.

Die Anzahl einer funktionellen Gruppe in einem Molekül wird im gesamten Dokument als „Funktionalität“ bezeichnet.

25

Mit der „durchschnittlichen Funktionalität“ wird im gesamten Dokument das arithmetische Mittel (Zahlenmittel) der Anzahl einer funktionellen Gruppe in einem Polymer bezeichnet, d.h. die Summe der Produkte aus den jeweiligen Funktionalitäten der einzelnen im Polymer vorhandenen Makromoleküle und ihren molaren Anteilen.

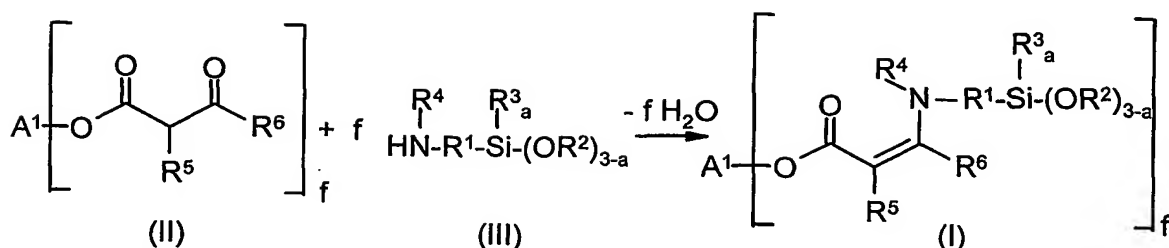
30

Unter einer „feuchtigkeitshärtenden Zusammensetzung“ wird im gesamten Dokument eine nichtwässrige Mischung verstanden, d.h. eine

Mischung, die kein, beziehungsweise höchstens Spuren von, Wasser enthält; sie unterscheidet sich damit grundsätzlich von einem wässrigen System wie beispielsweise einer wässrigen Dispersion. Bei der Applikation tritt die feuchtigkeitshärtende Zusammensetzung respektive das Polymer in Kontakt  
5 mit Feuchtigkeit, worauf durch chemische Reaktion mit Wasser eine Aushärtung erfolgt. Das für diese Aushärtungsreaktion benötigte Wasser stammt entweder aus der Luft (Luftfeuchtigkeit) oder aus einer zugesetzten Komponente, welche ihrerseits Wasser enthält.

Das Polymer der Formel (I) mit 3-(N-Silylalkyl)-amino-propenoat-  
10 Gruppen, welches Bestandteil der erfindungsgemässen Zusammensetzung ist, zeichnet sich dadurch aus, dass es unter Ausschluss von Feuchtigkeit lagerstabil ist, eine tiefe Viskosität aufweist und bei Kontakt mit Feuchtigkeit zu einem vernetzten Polymer mit elastischen Eigenschaften aushärtet. Als „lagerstabil“ wird ein Polymer im gesamten Dokument bezeichnet, wenn es  
15 sich, aufbewahrt unter Ausschluss von Feuchtigkeit in einer geeigneten Verpackung, über einen Zeitraum von mehreren Monaten bis zu einem Jahr und länger weder in seinen Anwendungseigenschaften noch in seinen Eigenschaften nach der Aushärtung wesentlich verändert. Ein solches Polymer verändert sich beim Lagern also weder beispielsweise in seiner Viskosität noch  
20 in seiner Reaktivität noch in seinem mechanischen Verhalten im ausgehärteten Zustand in einem für seinen Gebrauch relevanten Ausmass.

25 Es sind verschiedene Wege denkbar, ein Polymer der Formel (I) enthaltend 3-(N-Silylalkyl)-amino-propenoat-Gruppen herzustellen. Eine bevorzugte Herstellungsmethode, durch welche ein Polymer der Formel (I) mittels kostengünstigen Rohstoffen und ohne aufwändige Syntheseschritte zugänglich ist, geht von einem Polymer der Formel (II) enthaltend 3-Oxopropanoat-  
30 Gruppen aus, welches mit Aminoalkylsilanen der Formel (III) unter geeigneten Bedingungen umgesetzt wird, wie im folgenden Schema dargestellt:



Die Umsetzung von Polymeren enthaltend 3-Oxopropanoat-Gruppen mit Diaminen ist beispielsweise beschrieben bei G. Grogler und G. Oertel in US 3,666,726. Werden bei dieser Umsetzung anstelle von Diaminen nun aber Silangruppen-haltige Amine wie die Aminoalkylsilane der Formel (III) eingesetzt, stellt sich das Problem, dass das bei der Umsetzung entstehende Wasser mit den – hydrolysierbaren – Silangruppen reagieren kann. Dies ist aber unbedingt zu vermeiden, da die Hydrolyse des Silans und die nachfolgend – bei der Beschreibung der Applikation und Aushärtung des erfindungsgemässen Polymers – beschriebenen Folgereaktionen zur vorzeitigen Vernetzung des Polymers der Formel (I) führen würden, verbunden mit einem starken Viskositätsanstieg und dem Verlust der Lagerstabilität. Eine Verwendung des Polymers der Formel (I) als Bindemittel für einkomponentige Zusammensetzungen ohne Entfernung des bei der Herstellung gebildeten Wassers in geeigneter Weise wäre dann nicht mehr möglich.

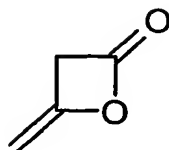
Die folgende Methode hat sich als geeignet erwiesen für die Umsetzung von Verbindungen enthaltend 3-Oxopropanoat-Gruppen mit Aminoalkylsilanen: Das Polymer der Formel (II) wird mit dem Aminoalkylsilan der Formel (III) im stöchiometrischen Verhältnis oder mit einem stöchiometrischen Ueberschuss an Aminoalkylsilan bei Temperaturen von 20 °C bis 150 °C, vorzugsweise ohne die Verwendung von Lösemitteln, umgesetzt, wobei das entstehende Wasser während der gesamten Reaktionsdauer durch Anlegen von Vakuum unmittelbar aus der Reaktionsmischung entfernt wird. Gegebenenfalls können Katalysatoren mitverwendet werden, zum Beispiel Säuren wie beispielsweise Alkylbenzolsulfonsäuren, Alkylsulfonsäuren, Trifluoressigsäure, saure Phosphorsäureester, Mineralsäuren, Bortrifluoridkomplexe oder Aluminiumchloridkomplexe. Auf diese Weise wird ein Polymer der Formel (I) enthaltend 3-(N-Silylalkyl)-amino-propenoat-

Gruppen erhalten, welches unter Ausschluss von Feuchtigkeit lagerstabil ist und welches eine Viskosität aufweist, die nur unwesentlich höher ist als diejenige des Polymers der Formel (II).

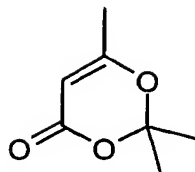
5 Als geeignete Aminoalkylsilane der Formel (III) seien beispielsweise die folgenden erwähnt:

3-Aminopropyl-triethoxysilan, 3-Aminopropyl-diethoxymethylsilan, 3-Amino-2-methylpropyl-triethoxysilan, 4-Aminobutyl-triethoxysilan, 4-Aminobutyl-diethoxymethylsilan, 4-Amino-3-methylbutyl-triethoxysilan, 4-Amino-3,3-dimethylbutyl-triethoxysilan, 4-Amino-3,3-dimethylbutyl-diethoxymethylsilan, 2-Aminoethyl-triethoxysilan, 2-Aminoethyl-diethoxymethylsilan, Aminomethyl-triethoxysilan, Aminomethyl-diethoxymethylsilan, Aminomethyl-methoxydimethylsilan, Aminomethyl-ethoxydimethylsilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl-triethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl-diethoxymethylsilan, 7-Amino-15 4-oxaheptyl-diethoxymethylsilan, N-Methyl-3-aminopropyl-triethoxysilan, N-(n-Butyl)-3-aminopropyl-triethoxysilan, N-(n-Butyl)-aminomethyl-triethoxysilan, sowie deren Analoge mit Methoxy- oder Isopropoxy- anstelle der Ethoxygruppen, sowie weitere Aminoalkylsilane, sowie beliebige Mischungen solcher Aminoalkylsilane.

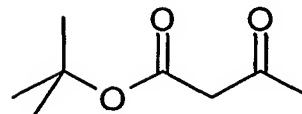
20 Ein Polymer der Formel (II) enthaltend 3-Oxopropanoat-Gruppen lässt sich ausgehend von polymeren Alkoholen herstellen. Um eine Hydroxylgruppe in eine 3-Oxopropanoat-Gruppe zu überführen, gibt es verschiedene Möglichkeiten. In „Acetic Acid and its Derivates“, V. H. Agreda, J. R. Zoeller (Eds.), Marcel Dekker Inc., New York 1993, Kapitel 11, werden einige davon  
25 beschrieben. Als Reagentien für die Funktionalisierung von Hydroxylgruppen zu Acetoacetatgruppen können beispielsweise Diketen (IV) oder Dioxinone wie beispielsweise das Diketen-Aceton Addukt (V) (= 2,6,6-Trimethyl-4H-1,3-dioxin-4-on) verwendet werden. Ebenfalls möglich ist eine Umesterung (Trans-acetoacetylierung), ausgehend von Acetoacetaten, wobei sterisch gehinderte  
30 Ester wie tert.-Butylacetoacetat (VI) aufgrund ihrer deutlich höheren Reaktionsgeschwindigkeit andern Estern wie beispielsweise Methyl- oder Ethylacetoacetat vorzuziehen sind.



(IV)

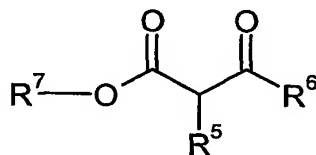


(V)



(VI)

- Zur Herstellung eines Polymers der Formel (II) enthaltend 3-Oxopropanoat-Gruppen sind Verbindungen der Formel (VII) besonders gut geeignet, wobei  $R^5$  und  $R^6$  die bereits erwähnte Bedeutung haben und  $R^7$  für eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise für eine tert.-Butylgruppe, steht.



(VII)

- Eine solche Umesterung kann im stöchiometrischen Verhältnis bei Temperaturen von 20 °C bis 150 °C, vorzugsweise ohne die Verwendung von Lösemitteln, durchgeführt werden. Vorzugsweise werden Katalysatoren, wie zum Beispiel die bereits genannten Säuren, mitverwendet. Während der Umesterung wird der Alkohol  $R^7$ -OH mittels Destillation kontinuierlich entfernt, gegebenenfalls unter reduziertem Druck. Der Umsetzungsgrad, das heisst die Vollständigkeit der Umesterungsreaktion, kann je nach Reaktionsbedingungen und verwendeten Ausgangsmaterialien weniger als 100% betragen. Insbesondere bei der Umsetzung von polymeren Alkoholen mit sehr hohen Molekulargewichten kann der Umsetzungsgrad tiefer liegen.
- Weist das Polymer der Formel (II) als  $R^5$  ein Wasserstoffatom auf, so kann die 3-Oxopropanoat-Gruppe in 2-Stellung (d.h. an der Methylen-Gruppe) leicht alkyliert werden, wie beschrieben im bereits erwähnten Buch „Acetic Acid and its Derivates“ auf Seite 193/194. Auf diese Weise lässt sich eine Gruppe

R<sup>5</sup> in Form einer, gegebenenfalls substituierten, Alkyl-, Aryl- oder Arylalkylgruppe einführen. Ebenso kann eine Verbindung der Formel (VII) mit R<sup>5</sup> = H in 2-Stellung alkyliert werden, bevor die Umesterung durchgeführt wird.

- 5 Als polymere Alkohole für die Herstellung eines Polymers der Formel (II) enthaltend 3-Oxopropanoat-Gruppen können beispielsweise die folgenden Polyole oder beliebige Mischungen davon eingesetzt werden:

-Polyoxyalkylenpolyole, auch Polyetherpolyole genannt, welche  
10 Polymerisationsprodukte von Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2- oder 2,3-Butylenoxid, Tetrahydrofuran oder Mischungen davon sind, eventuell polymerisiert mit Hilfe eines Startermoleküls mit zwei oder mehreren aktiven Wasserstoffatomen wie beispielsweise Wasser, Ammoniak oder Verbindungen mit mehreren OH- oder NH-Gruppen wie beispielsweise 1,2-Ethandiol, 1,2-  
15 und 1,3-Propandiol, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, die isomeren Dipropylenglykole und Tripropylenglykole, die isomeren Butandiole, Pentandiole, Hexandiole, Heptandiole, Octandiole, Nonandiole, Decandiole, Undecandiole, 1,3- und 1,4-Cyclohexandimethanol, Bisphenol A, hydriertes Bisphenol A, 1,1,1-Trimethylolethan, 1,1,1-Trimethylolpropan, Glycerin, Anilin  
20 sowie Mischungen der vorgenannten Verbindungen. Eingesetzt werden können sowohl Polyoxyalkylenpolyole, die einen niedrigen Ungesättigtheitsgrad aufweisen (gemessen nach ASTM D-2849-69 und angegeben in Milliequivalent Ungesättigtheit pro Gramm Polyol (mEq/g)), hergestellt beispielsweise mit Hilfe von sogenannten Double Metal Cyanide  
25 Complex Katalysatoren (DMC-Katalysatoren), als auch Polyoxyalkylenpolyole mit einem höheren Ungesättigtheitsgrad, hergestellt beispielsweise mit Hilfe von anionischen Katalysatoren wie NaOH, KOH oder Alkalialkoholaten.

Besonders geeignet sind Polyoxyalkylendiole oder Polyoxyalkylentriole, insbesondere Polyoxypropylendiole oder Polyoxypropylentriole.

- 30 Speziell geeignet sind Polyoxyalkylendiole oder Polyoxyalkylentriole mit einem Ungesättigtheitsgrad tiefer als 0.02 mEq/g und mit einem Molekulargewicht im Bereich von 1000 bis 30'000 g/mol.

Ebenfalls besonders geeignet sind sogenannte „EO-endcapped“ (ethylene oxide-endcapped) Polyoxypropylendiole oder -triole. Letztere sind spezielle Polyoxypropylenpolyoxyethylenpolyole, die beispielsweise dadurch erhalten werden, dass reine Polyoxypropylenpolyole nach Abschluss der Polypropoxylierung mit Ethylenoxid alkoxyliert werden und dadurch primäre Hydroxylgruppen aufweisen. Unter ‚Molekulargewicht‘ oder ‚Molgewicht‘ versteht man hierbei und im Folgenden stets das Molekulargewichtsmittel  $M_n$ .

-Hydroxyfunktionelle Polybutadiene,

10

-Polyesterpolyole, hergestellt beispielsweise aus zwei- bis dreiwertigen Alkoholen wie beispielsweise 1,2-Ethandiol, Diethylenglykol, 1,2-Propandiol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan oder Mischungen der vorgenannten Alkohole mit organischen Dicarbonsäuren oder deren Anhydride oder Ester wie beispielsweise Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Sebacinsäure, Dodecandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und Hexahydrophthalsäure oder Mischungen der vorgenannten Säuren, sowie Polyesterpolyole aus Lactonen wie beispielsweise  $\epsilon$ -Caprolacton;

20

-Polycarbonatpolyole, wie sie durch Umsetzung beispielsweise der oben genannten – zum Aufbau der Polyesterpolyole eingesetzten – Alkohole mit Dialkylcarbonaten, Diarylcarbonaten oder Phosgen zugänglich sind;

25

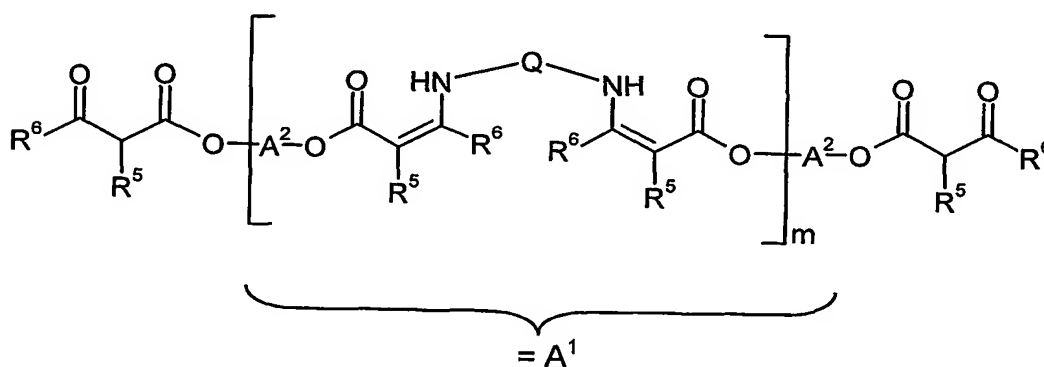
-Polyacrylat- und Polymethacrylatpolyole.

Des weiteren können die genannten mehrwertigen polymeren Alkohole, beziehungsweise Polyole, kettenverlängert sein. Eine Kettenverlängerung kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Beispielsweise kann der polymere Alkohol mit einem stöchiometrischen Unterschuss an Diisocyanaten zu einem hydroxyfunktionellen Polyurethan umgesetzt werden; diese Methode

30

ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedoch nicht bevorzugt, weil sie den Einsatz von isocyanathaltigen Verbindungen bedingt.

In einer weiteren, bevorzugten Methode wird formal eine Kettenverlängerung von A<sup>1</sup> erreicht, indem ein Diol aus der Gruppe der vorstehend genannten polymeren Alkohole zuerst zu einem Polymer der Formel (II) enthaltend 3-Oxopropanoat-Gruppen derivatisiert wird und dieses anschliessend in einem zusätzlichen Schritt mit einem stöchiometrischen Unterschuss an Diaminen umgesetzt wird. Als Ergebnis dieses Verfahrens wird wiederum ein Polymer der Formel (II) enthaltend 3-Oxopropanoat-Gruppen erhalten, das anschliessend mit einem Aminoalkylsilan der Formel (III) zu einem Polymer der Formel (I) enthaltend 3-(N-Silylalkyl)-amino-propenoat-Gruppen umgesetzt werden kann. In diesem Fall bezeichnet die in Formel (I) mit A<sup>1</sup> bezeichnete Gruppe formal den Rest eines polymeren Diols nach Entfernung beider OH-Gruppen, welches in der Kette 3-Amino-propenoat-Gruppen enthält. Bei dieser Methode der Kettenverlängerung reagieren die Aminogruppen des Diamins nach bekannten, bereits erwähnten Verfahren mit den 3-Oxopropanoat-Gruppen des Polymers der Formel (II). Es entstehen dabei Strukturen, welche für das Beispiel eines primären Diamins durch folgende schematische Darstellung illustriert werden:



In dieser schematischen Darstellung steht A<sup>2</sup> für den Rest eines polymeren Diols nach Entfernung beider OH-Gruppen,

Q steht für den Rest eines Diamins nach Entfernung beider Aminogruppen,



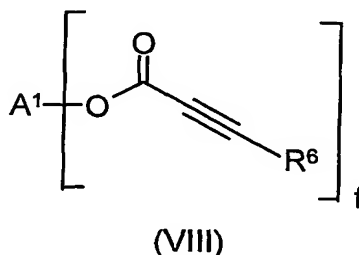
m steht für eine ganze Zahl grösser als 0, und

A<sup>1</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> weisen die bereits erwähnte Bedeutung auf.

- Die beschriebene Methode zur Herstellung eines Polymers der Formel
- 5 (I) ist nur eine Möglichkeit. Neben der Umsetzung eines Polymers der Formel (II) enthaltend 3-Oxopropanoat-Gruppen mit einem Aminoalkylsilan der Formel (III) sind auch andere Möglichkeiten denkbar.

- Beispielsweise kann ein Aminoalkylsilan der Formel (III) zuerst mit beispielsweise tert.-Butyl-acetoacetat zu einem Alkylsilan enthaltend eine tert.-
- 10 Butyl-[3-(N-silylalkyl)-amino]-propenoat-Gruppe umgesetzt werden. Dabei kann auf dieselbe Weise vorgegangen werden wie in der oben beschriebenen Umsetzung eines Polymers der Formel (II) mit einem Aminoalkylsilan der Formel (III). Das so erhaltene Alkylsilan enthaltend eine tert.-Butyl-[3-(N-silylalkyl)-amino]-propenoat-Gruppe kann anschliessend mit einem polymeren
- 15 Alkohol zu einem Polymer der Formel (I) umgeestert werden.

- Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung eines Polymers der Formel (I) besteht darin, zuerst einen in 1,2-Stellung doppelt ungesättigten Carbonsäure-ester mit einem polymeren Alkohol zu einem Polymer der Formel (VIII) umzu-
- 20 estern und darauf an die Dreifachbindung ein Aminoalkylsilan der Formel (III) zu addieren (Michael-Addition). Eine solche Addition wird beispielsweise in „Organikum“, 20. Auflage, 1996, auf Seite 303 erwähnt.



- A<sup>1</sup>, R<sup>6</sup> und f in Formel (VIII) weisen die bereits beschriebene
- 25 Bedeutung auf.

Der beschriebenen Zusammensetzung enthaltend mindestens ein Polymer der Formel (I) mit 3-(N-Silylalkyl)-amino-propenoat-Gruppen können weitere Komponenten zugegeben werden, welche jedoch die Lagerstabilität der Silangruppen nicht beeinträchtigen dürfen. Im wesentlichen bedeutet dies, dass solche zugesetzten Komponenten kein oder höchstens Spuren von Wasser enthalten dürfen. Als zusätzliche Komponenten können unter anderem die folgenden wohlbekannten Hilfs- und Zusatzmittel vorhanden sein:

Weichmacher, beispielsweise Ester organischer Carbonsäuren oder deren Anhydride, Phthalate, wie beispielsweise Dioctylphthalat oder Diisodecylphthalat, Adipate, wie zum Beispiel Dioctyladipat, Sebacate, Polyole wie beispielsweise Polyoxyalkylenpolyole oder Polyesterpolyole, organische Phosphor- und Sulfonsäureester oder Polybutene; Lösemittel; anorganische und organische Füllstoffe, wie zum Beispiel gemahlene oder gefällte Calciumcarbonate, welche gegebenenfalls mit Stearaten beschichtet sind, insbesondere feinteiliges beschichtetes Calciumcarbonat, Russe, Kaoline, Aluminiumoxide, Kieselsäuren, PVC-Pulver oder Hohlkugeln; Fasern, beispielsweise aus Polyethylen; Pigmente; Katalysatoren wie beispielsweise Organozinverbindungen wie Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndiacetylacetonat, Bismut-organische Verbindungen oder Bismut-Komplexe, oder amingruppenhaltige Verbindungen wie beispielsweise 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, 2,2'-Dimorpholinodiethylether oder Aminoalkylsilane; Rheologie-Modifizierer wie beispielsweise Verdickungsmittel, zum Beispiel Harnstoffverbindungen, Polyamidwachse, Bentonite oder pyrogene Kieselsäuren; Haftvermittler, wie beispielsweise Mercaptoalkylsilane, Methacryloxyalkylsilane, Isocyanatoalkylsilane, Vinylsilane, Epoxyalkylsilane oder Aminoalkylsilane, insbesondere 3-Aminopropyl-trimethoxysilan, 3-Aminopropyl-triethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan oder Bis-(3-(trimethoxysilyl)-propyl)amin, sowie oligomere Formen dieser Silane; Vernetzer, wie beispielsweise Silan-funktionelle Oligo- und Polymere und niedrigmolekulare Verbindungen enthaltend 3-(N-Silylalkyl)-amino-propenoat-Gruppen, beispielsweise hergestellt wie nachfolgend beschrieben; Trocknungsmittel, wie zum Beispiel Vinyltrimethoxysilan oder Orthoameisensäureester, Calciumoxid oder

Molekularsiebe; Stabilisatoren gegen Wärme, Licht- und UV-Strahlung; flammhemmende Substanzen; oberflächenaktive Substanzen wie beispielsweise Netzmittel, Verlaufsmittel, Entlüftungsmittel oder Entschäumer; Fungizide oder das Pilzwachstum hemmende Substanzen; sowie weitere  
5 üblicherweise eingesetzte Substanzen.

Die erwähnten niedrigmolekularen Verbindungen enthaltend 3-(N-Silylalkyl)-amino-propenoat-Gruppen lassen sich beispielsweise herstellen, indem niedrigmolekulare, das heisst nicht-polymere, Alkohole mit einer, zwei oder mehreren Hydroxylgruppen zuerst zu Verbindungen enthaltend 3-  
10 Oxopropanoat-Gruppen und dann zu niedrigmolekularen Verbindungen enthaltend 3-(N-Silylalkyl)-amino-propenoat-Gruppen umgesetzt werden. Diese Umsetzung kann auf die gleiche Weise erfolgen, wie vorgängig für die polymeren Alkohole beschrieben. Falls gewünscht, können solche niedrigmolekularen Alkohole auch in einer Mischung mit den genannten polymeren  
15 Alkoholen umgesetzt werden.

Geeignete niedrigmolekulare Alkohole sind beispielsweise Methanol, Ethanol, die isomeren Propanole, Butanole, Pentanole, Hexanole, höhere Fettalkohole und Wachsalkohole, Benzylalkohol, Hydroxymethyl-cyclohexan, 2-Cyclohexyl-ethanol; ungesättigte Alkohole wie beispielsweise Oleylalkohol, (+/-)-beta-Citronellol, Zimtalkohol, Propargylalkohol, Allylalkohol, 3-Methyl-3-  
20 buten-1-ol, Crotylalkohole; Alkohole mit zusätzlichen funktionellen Gruppen wie beispielsweise 3-Methoxy-3-methyl-1-butanol, 3-Hydroxy-propionitril, 2-(2-Hydroxyethyl)-pyridin, 1-(2-Hydroxyethyl)-2-pyrrolidon, 2-Hydroxyethyl-methylsulfid, 2-Hydroxyethyl-methylsulfon, 2,2,2-Trifluorethanol, 2-Methoxy-ethanol, 2-Isopropoxy-ethanol, 2-Furfuryloxy-ethanol oder 2-Phenoxy-ethanol; cycloaliphatische Alkohole wie beispielsweise Cyclohexanol, Furfurylalkohol, Tetrahydrofurfurylalkohol; niedrigmolekulare Umsetzungsprodukte von Alkoholen mit Ethylenoxid oder 1,2-Propylenoxid, sogenannte alkoholgestartete Ethoxylate und Propoxylate, wie beispielsweise Diethylenglykolmonostearylether, Dipropylenglykol-monomethylether; zwei- oder höherwertige  
25 Alkohole wie beispielsweise 1,2-Ethandiol, 1,2- und 1,3-Propandiol, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, die isomeren Dipropylen-

glykole und Tripropylenglykole, die isomeren Butandiole, Pentandiole, Hexandiole, Heptandiole, Octandiole, Nonandiole, Decandiole, Undecandiole, 1,3- und 1,4-Cyclohexandimethanol, hydriertes Bisphenol A, 1,1,1-Trimethylolethan, 1,1,1-Trimethylolpropan, Pentaerythrit, dimere Fettalkohole, 5 Glycerin, Zuckeralkohole; niedrigmolekulare Alkoxylierungsprodukte der vorgenannten zwei- und höherwertigen Alkoholen; sowie Mischungen der vorgenannten niedrigmolekularen Alkohole.

Weiterhin kann die beschriebene Zusammensetzung enthaltend 10 mindestens ein Polymer der Formel (I) mit 3-(N-Silylalkyl)-amino-propenoat-Gruppen auch andere Polymere enthalten, welche hydrolysierbare Silangruppen aufweisen. Beispielhaft für solche Silangruppen-haltigen Polymere seien die folgenden genannt: Umsetzungsprodukte von Isocyanatgruppen-haltigen Polyurethanpolymeren mit gegenüber Isocyanaten 15 reaktiven Organosilanen wie beispielsweise Mercaptoalkylsilanen oder Aminoalkylsilanen, beschrieben beispielsweise in US 3,632,557, insbesondere die Umsetzungsprodukte von Isocyanatgruppen-haltigen Polyurethanpolymeren mit Michael-Addukten von Aminoalkylsilanen und Malein- oder Fumarsäurediestern, beschrieben beispielsweise in EP 0 403 921; Produkte 20 aus Hydrosilylierungsreaktionen von Polymeren mit endständigen Doppelbindungen, insbesondere von allylterminierten Polyoxyalkylenpolymeren, mit Alkoxysilanen, beschrieben beispielsweise in US 3,971,751 und US 6,207,766; Umsetzungsprodukte von Polymeren enthaltend aktive Wasserstoffatome, beispielsweise in Form von Hydroxyl- oder Mercaptogruppen, mit 25 Isocyanatoalkylsilanen, beschrieben beispielsweise in US 4,345,053 und US 5,990,257.

Die beschriebene Zusammensetzung enthaltend mindestens ein Polymer der Formel (I) wird unter Ausschluss von Feuchtigkeit aufbewahrt. Sie 30 ist lagerstabil, d.h. sie kann unter Ausschluss von Feuchtigkeit in einer geeigneten Verpackung oder Anordnung, wie beispielsweise einem Fass, einem Beutel oder einer Kartusche, über einen Zeitraum von mehreren

Monaten bis zu einem Jahr und länger aufbewahrt werden, ohne dass sie sich in ihren Anwendungseigenschaften oder in ihren Eigenschaften nach der Aushärtung in einem für ihren Gebrauch relevanten Ausmass verändert.

- 5 Bei der Applikation der beschriebenen Zusammensetzung enthaltend mindestens ein Polymer der Formel (I) wird die Oberfläche mindestens eines beliebigen Festkörpers oder Artikels, zumindest partiell, mit der Zusammensetzung kontaktiert. Bevorzugt ist eine gleichmässige Kontaktierung in Form eines Kleb- oder Dichtstoffes, einer Beschichtung oder eines Belages.
- 10 Es kann durchaus nötig sein, dass der zu kontaktierende Festkörper oder Artikel vor dem Kontaktieren einer physikalischen und / oder chemischen Vorbehandlung unterzogen werden muss, beispielsweise durch Schleifen, Sandstrahlen, Bürsten oder dergleichen, oder durch Behandeln mit Reinigern, Lösemitteln, Haftvermittlern, Haftvermittlerlösungen oder Primern, oder dem
- 15 Aufbringen einer Haftbrücke oder eines Sealers.

- Bei der Applikation der beschriebenen Zusammensetzung enthaltend mindestens ein Polymer der Formel (I) auf mindestens einen Festkörper oder Artikel kommt das Polymer der Formel (I) in Kontakt mit Feuchtigkeit. Die Silangruppen haben die Eigenschaft, bei Kontakt mit Feuchtigkeit zu
- 20 hydrolysieren. Dabei bilden sich Organosilane (Silicium-organische Verbindungen enthaltend eine oder mehrere Silanolgruppen, Si-OH-Gruppen) und, durch nachfolgende Kondensationsreaktionen, Organosiloxane (Silicium-organische Verbindungen enthaltend eine oder mehrere Siloxangruppen, Si-O-Si-Gruppen), wodurch die Zusammensetzung schliesslich zu einem
- 25 elastischen Material aushärtet. Das für die Aushärtungsreaktion benötigte Wasser kann entweder aus der Luft stammen (Luftfeuchtigkeit), oder aber die Zusammensetzung kann mit einer Wasser enthaltenden Komponente in Kontakt gebracht werden, zum Beispiel durch Bestreichen, beispielsweise mit einem Abglättmittel, oder durch Besprühen, oder es kann der
- 30 Zusammensetzung bei der Applikation eine Wasser enthaltende Komponente zugesetzt werden, zum Beispiel in Form einer wasserhaltigen Paste, die, beispielsweise über einen Statikmischer, eingemischt wird.

Die beschriebene Zusammensetzung enthaltend ein Polymer der Formel (I) verfügt im ausgehärteten Zustand sowohl über elastische Eigenschaften als auch über eine hohe Stabilität gegenüber Hydrolyse. Dies ist für den Fachmann überraschend, da eine 3-Aminopropenoat-Gruppe potentiell hydrolyseempfindlich ist. Die elastischen Eigenschaften können durch die verwendeten Ausgangsmaterialien wie der Alkohole, der Reagentien zur Einführung der 3-Oxopropanoat-Gruppen und der Aminoalkylsilane sowie durch allfällige zusätzliche Komponenten, wie sie bereits erwähnt wurden, in Struktur und Eigenschaften variiert und somit den Bedürfnissen der jeweiligen Anwendung angepasst werden.

Das Polymer der Formel (I) ist beispielsweise geeignet als elastisches einkomponentiges Bindemittel für Klebstoffe, Dichtstoffe, Beschichtungen oder als Belag für diverse Festkörper und Artikel, insbesondere als Bindemittel für Kleb- und Dichtstoffe. Besonders geeignet ist es für Anwendungen, in welchen isocyanatfreie Produkte gefordert werden.

**Beispiele:**verwendete Ausgangsmaterialien

- 5 Acclaim® Polyol 12200 (Bayer): Lineares Polypropylenoxid-Polyol mit einer theoretischen OH-Funktionalität von 2, einem mittleren Molekulargewicht von ca. 12000 g/mol, einer OH-Zahl von 10.8 mg KOH/g und einem Ungesättigtheitsgrad von ca. 0.005 mEq/g.
- 10 Acclaim® Polyol 4200N (Bayer): Lineares Polypropylenoxid-Polyol mit einer theoretischen OH-Funktionalität von 2, einem mittlerem Molekulargewicht von ca. 4000 g/mol, einer OH-Zahl von 28.1 mg KOH/g und einem Ungesättigtheitsgrad von ca. 0.007 mEq/g.
- 15 1,5-Diamino-2-methylpentan (MPMD; DuPont): Gehalt MPMD  $\geq$  98.5%; Amin-Gehalt = 17.11 mmol NH<sub>2</sub>/g.
- 3-Aminopropyl-triethoxysilan (Dynasylan® AMEO; Degussa).
- 20 3-Aminopropyl-dimethoxymethylsilan (Silquest® Y-11159 Silane; Crompton).
- Dibutylzinn-diacetylacetonat (Metatin® K 740; Rohm and Haas).
- Tinuvin® 292 (Ciba).

25

Beschreibung der Prüfmethoden

- Die Viskosität wurde bei 20 °C auf einem Kegel-Platten-Viskosimeter
- 30 der Firma Haake (PK100 / VT-500) gemessen.

Die Hautbildungszeit (Zeit bis zur Klebefreiheit, „tack-free time“) wurde bestimmt, indem die raumtemperaturwarme Zusammensetzung bei 23 °C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit in einer Schichtdicke von 3 mm auf Pappkarton aufgetragen und dann die Zeit bestimmt wurde, die es dauerte, bis die  
5 Zusammensetzung beim leichten Antippen ihrer Oberfläche mittels einer Pipette aus LDPE keine Polymerrückstände auf der Pipette mehr zurückliess.

Zugfestigkeit, Bruchdehnung und E-Modul bei 0–25% Dehnung wurden nach DIN EN 53504 (Zuggeschwindigkeit: 200 mm/min) bestimmt.  
10

#### Herstellung von Polymeren enthaltend 3-Oxopropanoat-Gruppen

##### **Beispiel 1**

Eine Mischung von 451.30 g Polyol Acclaim® 12200, 13.70 g tert.-  
15 Butyl-acetoacetat und 0.083 g Methansulfonsäure wurde unter Stickstoffatmosphäre und kräftigem Rühren auf 120 °C erwärmt und während 3 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Anschliessend wurden während einer Stunde bei 15 mbar und 120 °C das entstandene tert.-Butanol und nicht umgesetztes tert.-Butyl-acetoacetat abdestilliert. Der Umsetzungsgrad des  
20 Polyols betrug 94% (bestimmt mittels HPLC-Analyse).

##### **Beispiel 2**

Eine Mischung von 451.30 g Polyol Acclaim® 12200 und 13.70 g tert.-  
25 Butyl-acetoacetat wurde unter kräftigem Rühren auf 160 °C erwärmt und während 3 Stunden bei dieser Temperatur belassen, wobei unter reduziertem Druck (ca. 300 mbar) Stickstoff mit einem Glasrohr direkt in die Reaktionsmischung eingeleitet wurde. Auf diese Weise wurden das entstandene tert.-Butanol und nicht umgesetztes tert.-Butyl-acetoacetat aus  
30 der Reaktionsmischung entfernt. Der Umsetzungsgrad des Polyols betrug 65% (bestimmt mittels HPLC-Analyse).



**Beispiel 3**

Eine Mischung von 500.00 g Polyol Acclaim® 12200, 3.27 g Pentaerythrit, 30.39 g tert.-Butyl-acetoacetat und 0.083 g Methansulfonsäure wurde unter Stickstoffatmosphäre und kräftigem Rühren auf 120 °C erwärmt und während 3 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Anschliessend wurden während einer Stunde bei 15 mbar und 120 °C das entstandene tert.-Butanol und nicht umgesetztes tert.-Butyl-acetoacetat abdestilliert.

**Beispiel 4 (zusätzliche Kettenverlängerung)**

Eine Mischung von 500.00 g Polyol Acclaim® 4200, 39.60 g tert.-Butyl-acetoacetat und 0.083 g Methansulfonsäure wurde unter Stickstoffatmosphäre und kräftigem Rühren auf 120 °C erwärmt, während 3 Stunden bei dieser Temperatur belassen und dann das entstandene tert.-Butanol und nicht umgesetztes tert.-Butyl-acetoacetat während einer Stunde bei 15 mbar und 120 °C abdestilliert. Die Mischung wurde bei Normaldruck auf 80 °C abgekühlt und unter gutem Rühren rasch mit 10.90 g 1,5-Diamino-2-methylpentan versetzt. Die Mischung wurde für 30 Minuten bei 80 °C belassen und dann das bei der Umsetzung entstandene Wasser während 45 Minuten bei 80 °C und 15 mbar abdestilliert.

Herstellung von erfindungsgemässen Polymeren enthaltend 3-(N-Silylalkyl)-amino-propenoat-Gruppen**Beispiel 5**

Zu 446.90 g des Polymers nach Beispiel 1 wurden bei 80 °C unter Stickstoffatmosphäre und kräftigem Rühren 18.70 g 3-Aminopropyl-triethoxysilan zugegeben und dann das entstehende Wasser während 2 Stunden bei 80 °C und 15 mbar abdestilliert. Das Reaktionsprodukt hatte eine Viskosität bei 20 °C von 9.2 Pa·s.

**Beispiel 6**

Zu 458.41 g des Polymers nach Beispiel 1 wurden bei 80 °C unter Stickstoffatmosphäre und kräftigem Rühren 14.14 g 3-Aminopropyl-  
dimethoxymethylsilan zugegeben und dann das entstehende Wasser während  
5 2 Stunden bei 80 °C und 15 mbar abdestilliert. Das Reaktionsprodukt hatte  
eine Viskosität bei 20 °C von 11.6 Pa·s.

**Beispiel 7**

10 Zu 440.00 g des Polymers nach Beispiel 2 wurden bei 80 °C unter  
Stickstoffatmosphäre und kräftigem Rühren 18.40 g 3-Aminopropyl-  
triethoxysilan zugegeben und dann das entstehende Wasser während 2  
Stunden bei 80 °C und 15 mbar abdestilliert. Das Reaktionsprodukt hatte eine  
Viskosität bei 20 °C von 10.9 Pa·s.

15

**Beispiel 8**

Zu 519.43 g des Polymers nach Beispiel 3 wurden bei 80 °C unter  
Stickstoffatmosphäre und kräftigem Rühren 42.50 g 3-Aminopropyl-  
20 triethoxysilan zugegeben und dann das entstehende Wasser während 2  
Stunden bei 80 °C und 15 mbar abdestilliert. Das Reaktionsprodukt hatte eine  
Viskosität bei 20 °C von 11.5 Pa·s.

25

**Beispiel 9**

Zu 517.50 g des Polymers nach Beispiel 4 wurden bei 80 °C unter  
Stickstoffatmosphäre und kräftigem Rühren 13.50 g 3-Aminopropyl-  
triethoxysilan zugegeben und dann das entstehende Wasser während 2  
Stunden bei 80 °C und 15 mbar abdestilliert. Das Reaktionsprodukt hatte eine  
30 Viskosität bei 20 °C von 11.6 Pa·s.

Herstellung von erfindungsgemässen Klebstoffen aus den erfindungsgemässen Polymeren enthaltend 3-(N-Silylalkyl)-amino-propenoat-Gruppen

**Beispiel 10**

100 Gewichtsteile des Polymers aus Beispiel 5 wurden mit 0.1  
5 Gewichtsteilen Vinyltrimethoxysilan, 2 Gewichtsteilen 3-Aminopropyl-triethoxysilan, 0.2 Gewichtsteilen Dibutylzinn-diacetylacetonat, 0.3 Gewichtsteilen 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol und 0.3 Gewichtsteilen Tinuvin® 292 versetzt und homogen vermischt. Die Klebstoff-Zusammensetzung wurde sofort in luftdichte Tuben abgefüllt und diese während 15 Stunden bei 60 °C gelagert. Dann  
10 wurde ein Teil der Mischung in ein mit PTFE beschichtetes Blech gegossen (Filmdicke ca. 2 mm), während 7 Tagen bei 23 °C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit (= „Normklima“) ausgehärtet, und anschliessend wurden die mechanischen Eigenschaften des durchgehärteten Films bei Normklima bestimmt. Zur Prüfung der Hydrolysebeständigkeit wurden zusätzlich die  
15 mechanischen Eigenschaften bestimmt nach Lagerung der Prüfkörper während 7 Tagen in deionisiertem Wasser, sowie nach Lagerung der Prüfkörper während 7 Tagen bei 70 °C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit (rF). Vor dem Bestimmen der mechanischen Werte wurden die Prüfkörper jeweils mit einem Tuch getrocknet und während 2 Stunden bei Normklima belassen.

20 Mit dem verbleibenden Tubeninhalt wurde die Lagerstabilität bestimmt durch Messung der Viskosität und der Hautbildungszeit vor und nach Lagerung während 7 Tagen bei 60 °C. Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Die Resultate zeigen, dass die Klebstoff-Zusammensetzung des  
25 Beispiels 10 eine sehr gute Lagerstabilität, eine schnelle Hautbildungszeit und gute mechanische Eigenschaften aufweist. Die mechanischen Eigenschaften nach Lagerung der ausgehärteten Prüfkörper in Wasser sowie bei 70 °C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit zeigen, dass die Klebstoff-Zusammensetzung eine gute Beständigkeit gegenüber Hydrolyse aufweist.

**Beispiel 11**

Zu 100 Gewichtsteilen des Polymers aus Beispiel 6 wurden dieselben Additive in derselben Menge gegeben wie in Beispiel 10 beschrieben. Bestimmt wurden die Hautbildungszeit und die mechanischen Eigenschaften des durchgehärteten Films bei Normklima auf dieselbe Weise wie für Beispiel 10. Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

<b>Beispiel</b>	<b>10</b>
Viskosität vor Lagerung (Pa·s)	27
Viskosität nach Lagerung (Pa·s)	40
Hautbildungszeit vor Lagerung (Min.)	30
Hautbildungszeit nach Lagerung (Min.)	25
Zugfestigkeit nach Lagerung im Normklima (MPa)	0.5
Bruchdehnung nach Lagerung im Normklima (%)	70
E-Modul 0.5–5% nach Lagerung im Normklima (MPa)	1.0
Zugfestigkeit nach Wasserlagerung (MPa)	0.5
Bruchdehnung nach Wasserlagerung (%)	80
E-Modul 0.5–5% nach Wasserlagerung (MPa)	0.9
Zugfestigkeit nach Lagerung bei 70 °C / 100% rF (MPa)	0.5
Bruchdehnung nach Lagerung bei 70 °C / 100% rF (%)	90
E-Modul 0.5–5% nach Lagerung bei 70 °C / 100% rF (MPa)	0.9

Tabelle 1. Resultate des Beispiels 10.

10

**Beispiel 12**

Zu 100 Gewichtsteilen des Polymers aus Beispiel 7 wurden dieselben Additive in derselben Menge gegeben wie in Beispiel 10 beschrieben. Bestimmt wurden die Hautbildungszeit und die mechanischen Eigenschaften des durchgehärteten Films bei Normklima auf dieselbe Weise wie für Beispiel 10. Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

15

**Beispiel 13**

Zu 100 Gewichtsteilen des Polymers aus Beispiel 8 wurden dieselben Additive in derselben Menge gegeben wie in Beispiel 10 beschrieben, ausser dass 0.6 Gewichtsteile Dibutylzinn-diacetylacetonat anstelle von 0.2  
 5 Gewichtsteilen eingesetzt wurden. Bestimmt wurden die Hautbildungszeit und die mechanischen Eigenschaften des durchgehärteten Films bei Normklima auf dieselbe Weise wie für Beispiel 10. Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

10

**Beispiel 14**

Zu 100 Gewichtsteilen des Polymers aus Beispiel 9 wurden dieselben Additive in derselben Menge gegeben wie in Beispiel 10 beschrieben, ausser dass 1.0 Gewichtsteile Dibutylzinn-diacetylacetonat anstelle von 0.2  
 15 Gewichtsteilen eingesetzt wurden. Bestimmt wurden die Hautbildungszeit und die mechanischen Eigenschaften des durchgehärteten Films bei Normklima auf dieselbe Weise wie für Beispiel 10. Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

20

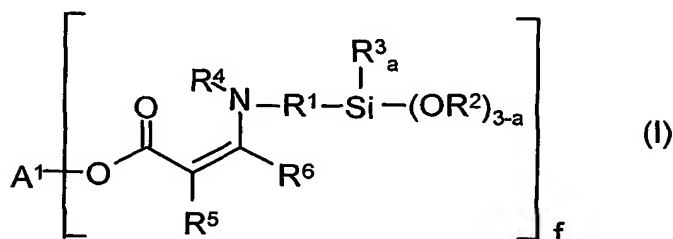
<b>Beispiel</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>
Hautbildungszeit (Min.)	20	25	19	20
Zugfestigkeit nach Lagerung im Normklima (MPa)	0.5	0.5	0.5	0.2
Bruchdehnung nach Lagerung im Normklima (%)	190	120	40	190
E-Modul 0.5–5% nach Lagerung im Normklima (MPa)	2.0	1.3	4.9	0.8

Tabelle 2. Resultate der Beispiele 11 – 14.

Die Resultate in Tabelle 2 zeigen, dass alle Klebstoff-Zusammensetzungen der Beispiele 11 bis 14 eine schnelle Hautbildungszeit aufweisen, zu einem elastischen Material aushärten und für einen Klebstoff  
 25 geeignete mechanische Eigenschaften besitzen.

**Patentansprüche**

1. Feuchtigkeitshärtende einkomponentige Zusammensetzung enthaltend mindestens ein Polymer der Formel (I)



5

wobei A<sup>1</sup> für den Rest eines, gegebenenfalls kettenverlängerten, polymeren Alkohols nach Entfernung von f OH-Gruppen steht;

f für die durchschnittliche Funktionalität bezogen auf die 3-(N-Silylalkyl)-amino-propenoat-Gruppen steht und f im Bereich zwischen 1 und 3 liegt;

10

R<sup>1</sup> für eine lineare oder verzweigte, gegebenenfalls cyclische, Alkylengruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, gegebenenfalls mit aromatischen Anteilen, und gegebenenfalls mit einem oder mehreren Heteroatomen, insbesondere Stickstoffatomen, steht;

15

R<sup>2</sup> für eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen steht;

R<sup>3</sup> für eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen steht;

20

a für 0, 1 oder 2 steht;

R<sup>4</sup> für ein Wasserstoffatom oder für eine, gegebenenfalls substituierte, Alkyl-, Aryl- oder Arylalkylgruppe steht;

25

R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder für eine, gegebenenfalls substituierte, Alkyl-, Aryl- oder Arylalkylgruppe stehen,

- oder  $R^5$  und  $R^6$  zusammen für eine, gegebenenfalls substituierte, Alkylengruppe stehen und dadurch eine cyclische Verbindung bilden.
2. Feuchtigkeitshärtende einkomponentige Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $f$  im Bereich zwischen 1.2 und 2.5 liegt.
3. Feuchtigkeitshärtende einkomponentige Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^1$  für eine Methylen-, Propylen-, Methylpropylen-, Butylen- oder Dimethylbutylen-  
gruppe, insbesondere eine Propylengruppe, steht.
4. Feuchtigkeitshärtende einkomponentige Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^2$  für eine Methylgruppe oder für eine Ethylgruppe oder für eine Isopropyl-  
gruppe, insbesondere für eine Methylgruppe oder für eine Ethylgruppe, steht.
5. Feuchtigkeitshärtende einkomponentige Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^3$  für eine Methyl- oder für eine Ethylgruppe, insbesondere für eine Methyl-  
gruppe, steht.
6. Feuchtigkeitshärtende einkomponentige Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^4$  für ein Wasserstoffatom steht.
7. Feuchtigkeitshärtende einkomponentige Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^5$  für ein Wasserstoffatom und  $R^6$  für eine Methylgruppe stehen.
8. Feuchtigkeitshärtende einkomponentige Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass

der polymere Alkohol ein Polyoxyalkylenpolyol, insbesondere ein Polyoxyalkylendiol oder ein Polyoxyalkylentriol, insbesondere ein Polyoxypropylendiol oder Polyoxypropylentriol, ist.

5 9. Feuchtigkeitshärtende einkomponentige Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der polymere Alkohol ein Polyoxyalkylendiol oder ein Polyoxyalkylentriol mit einem Ungesättigtheitsgrad von tiefer als 0.02 mEq/g und einem Molekulargewicht  $M_n$  von 1'000 bis 30'000 g/mol ist.

10 10. Feuchtigkeitshärtende einkomponentige Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich mindestens eine niedrigmolekulare Verbindungen enthaltend 3-(N-Silylalkyl)-amino-propenoat-Gruppen enthält.

15 11. Feuchtigkeitshärtende einkomponentige Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich mindestens ein Silangruppen-haltiges Polymer enthält.

20 12. Feuchtigkeitshärtende einkomponentige Zusammensetzung gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Silangruppen-haltige Polymer hergestellt wird durch eine Hydrosilylierungsreaktion aus einem Polymeren mit endständigen Doppelbindungen, insbesondere von allylterminierten Polyoxyalkylenpolymeren, mit Alkoxysilanen.

25 13. Feuchtigkeitshärtende einkomponentige Zusammensetzung gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Silangruppen-haltige Polymer hergestellt wird  
aus einem Isocyanatgruppen-haltigen Polyurethanpolymer und gegenüber Isocyanaten reaktiven Organosilanen, insbesondere  
30 Mercaptoalkylsilanen oder Aminoalkylsilanen, bevorzugt Michael-Addukten von Aminoalkylsilanen und Malein- oder Fumarsäurediestern,



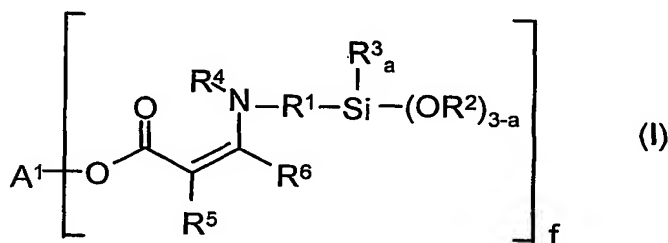
oder

aus einem Polymeren enthaltend aktive Wasserstoffatome, beispielsweise in Form von Hydroxyl- oder Mercaptogruppen, und mit Isocyanatoalkylsilanen.

- 5 14. Feuchtigkeitshärtende einkomponentige Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1- 12, dadurch gekennzeichnet, dass zu ihrer Herstellung keine isocyanathaltigen Verbindungen eingesetzt werden.

15. Polymer der Formel (I)

10



wobei A<sup>1</sup> für den Rest eines, gegebenenfalls kettenverlängerten, polymeren Alkohols nach Entfernung von f OH-Gruppen steht;

15

f für die durchschnittliche Funktionalität bezogen auf die 3-(N-Silylalkyl)-amino-propenoat-Gruppen steht und f im Bereich zwischen 1 und 3, insbesondere zwischen 1.2 und 2.5, liegt;

20

R<sup>1</sup> für eine lineare oder verzweigte, gegebenenfalls cyclische, Alkylengruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, gegebenenfalls mit aromatischen Anteilen, und gegebenenfalls mit einem oder mehreren Heteroatomen, insbesondere Stickstoffatomen, steht;

25

R<sup>2</sup> für eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen steht;

R<sup>3</sup> für eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen steht;

a für 0, 1 oder 2 steht;

$R^4$  für ein Wasserstoffatom oder für eine, gegebenenfalls substituierte, Alkyl-, Aryl- oder Arylalkylgruppe steht;

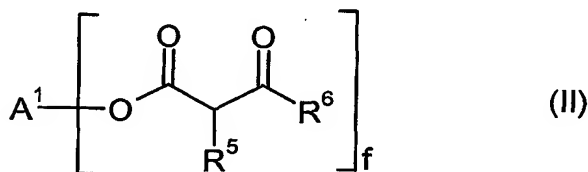
5

$R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder für eine, gegebenenfalls substituierte, Alkyl-, Aryl- oder Arylalkylgruppe stehen, oder  $R^5$  und  $R^6$  zusammen für eine, gegebenenfalls substituierte, Alkylengruppe stehen und dadurch eine cyclische Verbindung bilden.

10

16. Verfahren zur Herstellung eines Polymers gemäss Anspruch 15 oder der Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 14 umfassend einen Schritt der Herstellung des Polymers der Formel (I) aus einem 3-Oxopropanoat-Gruppen enthaltenden Polymer der Formel (II) und einem Aminoalkylsilan der Formel (III)

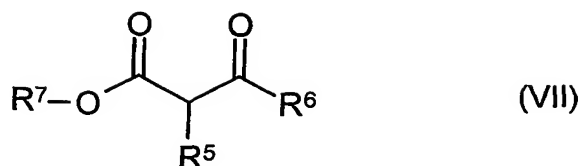
15



17. Verfahren gemäss Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das 3-Oxopropanoat-Gruppen enthaltende Polymer der Formel (II) aus einem polymeren Alkohol der Formel  $A^1(\text{OH})_f$

20

und einer Verbindung der Formel (VII)



hergestellt wird, wobei  $\text{R}^7$  für eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, insbesondere eine tert.-Butylgruppe, steht.

- 5 18. Verfahren gemäss Anspruch 16 oder Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich einen Schritt der Umsetzung des 3-Oxopropanoat-Gruppen enthaltenden Polymers der Formel (II) mit einem Diamin im stöchiometrischen Unterschuss umfasst.
- 10 19. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Herstellung des Polymers der Formel (I) keine Lösemittel eingesetzt werden.
- 15 20. Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer der Formel (I) unter Ausschluss von Feuchtigkeit mit zusätzlichen Komponenten vermengt wird.
- 20 21. Verwendung der Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 14 als Klebstoff, Dichtstoff, Beschichtung oder Belag.
22. Anordnung, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 14 enthält.
- 25 23. Festkörper oder Artikel, dadurch gekennzeichnet, dass dessen Oberfläche zumindest partiell mit einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 14 kontaktiert worden ist.

24. Verfahren zum Verkleben, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Schritt des Kontaktierens eines Festkörpers oder eines Artikels mit einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 14 umfasst.
- 5 25. Verfahren zum Abdichten, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Schritt des Kontaktierens eines Festkörpers oder eines Artikels mit einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 14 umfasst.
- 10 26. Verfahren zum Beschichten, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Schritt des Kontaktierens eines Festkörpers oder eines Artikels mit einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 14 umfasst.
- 15 27. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 24 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass es einen zusätzlichen Schritt des Aushärtens an der Luft umfasst.
- 20 28. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 24 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass es einen zusätzlichen Schritt des Kontaktierens mit einer wasserhaltigen Komponente oder eine Beimischung derselben umfasst.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/14570

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G65/336 C09D171/02 C08L101/10 C09D201/10 C09J171/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C09D C08L C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 057 001 A (VANDEVOORDE PAUL MARIE ET AL) 2 May 2000 (2000-05-02) column 13, lines 1-5; table 2 column 10, line 4	12-25
A	US 5 242 978 A (MUELLER HANNS-PETER ET AL) 7 September 1993 (1993-09-07) cited in the application column 5, line 20 - line 36; claim 1	1-28
A	US 6 121 404 A (LILES DONALD TAYLOR) 19 September 2000 (2000-09-19) cited in the application column 5, line 57 - column 6, line 15; examples 1,2	1-28
	----- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 May 2004

Date of mailing of the international search report

01/06/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

O'Sullivan, T

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/14570

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 603 716 A (TREMCO INC) 29 June 1994 (1994-06-29) claim 1	1-28
A	EP 0 725 088 A (ROHM & HAAS) 7 August 1996 (1996-08-07) claim 1	1-28

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/14570

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6057001	A	02-05-2000	AU 717563 B2	30-03-2000
			AU 5901996 A	11-12-1996
			AU 718477 B2	13-04-2000
			AU 6001696 A	11-12-1996
			BR 9608805 A	17-08-1999
			BR 9608806 A	17-08-1999
			CA 2222228 A1	28-11-1996
			CA 2222557 A1	28-11-1996
			CN 1191557 A	26-08-1998
			DE 69614683 D1	27-09-2001
			DE 69614683 T2	27-06-2002
			DE 69622556 D1	29-08-2002
			DE 69622556 T2	10-04-2003
			WO 9637562 A1	28-11-1996
			WO 9637563 A1	28-11-1996
			EP 0828797 A2	18-03-1998
			EP 0828798 A1	18-03-1998
			ES 2180778 T3	16-02-2003
			ES 2161363 T3	01-12-2001
			JP 11505278 T	18-05-1999
			JP 11505872 T	25-05-1999
			US 6689423 B1	10-02-2004
			US 6203607 B1	20-03-2001
			ZA 9604211 A	04-12-1996
			ZA 9604212 A	04-12-1996
US 5242978	A	07-09-1993	DE 4034279 A1	30-04-1992
			AT 138404 T	15-06-1996
			CA 2053957 A1	28-04-1992
			DE 59107838 D1	27-06-1996
			EP 0483583 A2	06-05-1992
			ES 2087945 T3	01-08-1996
			JP 3000242 B2	17-01-2000
			JP 7062251 A	07-03-1995
US 6121404	A	19-09-2000	NONE	
EP 0603716	A	29-06-1994	AU 675252 B2	30-01-1997
			AU 5237393 A	30-06-1994
			CA 2111421 A1	19-06-1994
			EP 0603716 A1	29-06-1994
			JP 3435199 B2	11-08-2003
			JP 6220425 A	09-08-1994
			MX 9308176 A1	31-01-1995
			US 5426148 A	20-06-1995
EP 0725088	A	07-08-1996	US 5426142 A	20-06-1995
			ZA 9501095 A	16-10-1995
			EP 0725088 A1	07-08-1996
			DE 69509869 D1	01-07-1999
			DE 69509869 T2	27-01-2000
			ES 2131763 T3	01-08-1999

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/14570

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G65/336 C09D171/02 C08L101/10 C09D201/10 C09J171/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C09D C08L C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 057 001 A (VANDEVOORDE PAUL MARIE ET AL) 2. Mai 2000 (2000-05-02) Spalte 13, Zeilen 1-5; Tabelle 2 Spalte 10, Zeile 4	12-25
A	US 5 242 978 A (MUELLER HANNS-PETER ET AL) 7. September 1993 (1993-09-07) in der Anmeldung erwähnt Spalte 5, Zeile 20 - Zeile 36; Anspruch 1	1-28
A	US 6 121 404 A (LILES DONALD TAYLOR) 19. September 2000 (2000-09-19) in der Anmeldung erwähnt Spalte 5, Zeile 57 - Spalte 6, Zeile 15; Beispiele 1,2	1-28
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Mai 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

01/06/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

O'Sullivan, T



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/14570

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 603 716 A (TREMCO INC) 29. Juni 1994 (1994-06-29) Anspruch 1 -----	1-28
A	EP 0 725 088 A (ROHM & HAAS) 7. August 1996 (1996-08-07) Anspruch 1 -----	1-28

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/14570

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6057001	A	02-05-2000	AU 717563 B2	30-03-2000
			AU 5901996 A	11-12-1996
			AU 718477 B2	13-04-2000
			AU 6001696 A	11-12-1996
			BR 9608805 A	17-08-1999
			BR 9608806 A	17-08-1999
			CA 2222228 A1	28-11-1996
			CA 2222557 A1	28-11-1996
			CN 1191557 A	26-08-1998
			DE 69614683 D1	27-09-2001
			DE 69614683 T2	27-06-2002
			DE 69622556 D1	29-08-2002
			DE 69622556 T2	10-04-2003
			WO 9637562 A1	28-11-1996
			WO 9637563 A1	28-11-1996
			EP 0828797 A2	18-03-1998
			EP 0828798 A1	18-03-1998
			ES 2180778 T3	16-02-2003
			ES 2161363 T3	01-12-2001
			JP 11505278 T	18-05-1999
			JP 11505872 T	25-05-1999
			US 6689423 B1	10-02-2004
			US 6203607 B1	20-03-2001
			ZA 9604211 A	04-12-1996
			ZA 9604212 A	04-12-1996
US 5242978	A	07-09-1993	DE 4034279 A1	30-04-1992
			AT 138404 T	15-06-1996
			CA 2053957 A1	28-04-1992
			DE 59107838 D1	27-06-1996
			EP 0483583 A2	06-05-1992
			ES 2087945 T3	01-08-1996
			JP 3000242 B2	17-01-2000
			JP 7062251 A	07-03-1995
US 6121404	A	19-09-2000	KEINE	
EP 0603716	A	29-06-1994	AU 675252 B2	30-01-1997
			AU 5237393 A	30-06-1994
			CA 2111421 A1	19-06-1994
			EP 0603716 A1	29-06-1994
			JP 3435199 B2	11-08-2003
			JP 6220425 A	09-08-1994
			MX 9308176 A1	31-01-1995
			US 5426148 A	20-06-1995
EP 0725088	A	07-08-1996	US 5426142 A	20-06-1995
			ZA 9501095 A	16-10-1995
			EP 0725088 A1	07-08-1996
			DE 69509869 D1	01-07-1999
			DE 69509869 T2	27-01-2000
			ES 2131763 T3	01-08-1999